

09-330713

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of a hydrogen storing metal alloy that pH value of this solution is characterized by or more 0.5 the thing done for the specified quantity injection of the acid solution so that it may become 3.0 or less after grinding a hydrogen storing metal alloy in a solution.

[Claim 2] The manufacture method of the hydrogen storing metal alloy according to claim 1 characterized by giving churning after throwing in the aforementioned acid solution.

[Claim 3] The manufacture method of the hydrogen storing metal alloy according to claim 2 characterized by the value of  $y/x$  when setting the mean particle diameter after throwing in  $x$  and an acid solution and agitating the mean particle diameter of the hydrogen storing metal alloy before throwing in the aforementioned acid solution to  $y$  being 0.8 or more.

[Claim 4] The manufacture method of a hydrogen storing metal alloy according to claim 2 that the value of  $y/x$  when setting the mean particle diameter after throwing in  $x$  and an acid solution and agitating the mean particle diameter of the hydrogen storing metal alloy before throwing in the aforementioned acid solution to  $y$  is characterized by or more 0.8 being 0.9 or less.

[Claim 5] The manufacture method of a hydrogen storing metal alloy electrode that pH value of this solution is characterized by or more 0.5 the thing done for the specified quantity injection of the acid solution so that it may become 3.0 or less in the manufacture method of the hydrogen storing metal alloy electrode which uses a hydrogen storing metal alloy as a negative-electrode material after grinding the aforementioned hydrogen storing metal alloy in a solution.

[Claim 6] The manufacture method of the hydrogen storing metal alloy electrode according to claim 5 characterized by giving churning after throwing in the aforementioned acid solution.

[Claim 7] The manufacture method of the hydrogen storing metal alloy electrode according to claim 6 characterized by the value of  $y/x$  when setting the mean particle diameter after throwing in  $x$  and an acid solution and agitating the mean particle diameter of the hydrogen storing metal alloy before throwing in the aforementioned acid solution to  $y$  being 0.8 or more.

[Claim 8] The manufacture method of a hydrogen storing metal alloy electrode according to claim 6 that the value of  $y/x$  when setting the mean particle diameter after throwing in  $x$  and an acid solution and agitating the mean particle diameter of the hydrogen storing metal alloy before throwing in the aforementioned acid solution to  $y$  is characterized by or more 0.8 being 0.9 or less.

[Translation done.]

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09330713 A**

(43) Date of publication of application: **22.12.97**

(51) Int. Cl.

**H01M 4/38**

**H01M 4/26**

(21) Application number: **08147363**

(22) Date of filing: **10.06.96**

(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor:  
**ISE TADASHI**  
**ISHIMARU YORIYASU**  
**FUKUDA HIROSHI**

(54) **HYDROGEN STORAGE ALLOY AND  
MANUFACTURE OF HYDROGEN STORAGE  
ALLOY ELECTRODE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nickel-hydrogen storage battery excellent in high ratio discharge characteristic in which the initial battery internal pressure is reduced by treating a hydrogen storage alloy with acid without drying after it is pulverized in a solution.

SOLUTION: In the manufacture of a hydrogen storage alloy electrode using a hydrogen storage alloy as negative electrode material, a method of pulverizing the hydrogen storage alloy in a solution, and then adding an acid solution thereto so that the pH value of the solution is 0.5 or more and 3.0 or less. When the hydrogen storage alloy is treated with acid, a Ni rich layer is formed on the surface to improve the high ratio discharge characteristic. On the other hand, since the hydrogen storage alloy is not dried by pulverizing the hydrogen storage alloy in the solution, and adding the acid solution having a high concentration

thereto, the acid treatment can be performed without oxidizing the surface. Therefore, the high ratio discharge characteristic is improved, and the battery internal pressure can be prevented from being raised in the initial charging.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-330713

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 12 月 22 日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/38			H 0 1 M 4/38	A
4/26			4/26	J

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-147363

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 6 月 10 日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

(72) 発明者 伊勢 忠司

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 石丸 順康

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 福田 博

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 安富 耕二 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金及び水素吸蔵合金電極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高率放電特性が優れ、初期電池内圧の低減したニッケル-水素蓄電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 水素吸蔵合金を溶液中で粉碎した後、該溶液の pH 値が 0.5 ~ 3.0 となるように酸溶液を所定量投入することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素吸蔵合金を溶液中で粉砕した後、該溶液の pH 値が 0.5 以上 3.0 以下となるように酸溶液を所定量投入することを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項 2】 前記酸溶液を投入した後、攪拌を施すことを特徴とする請求項 1 記載の水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項 3】 前記酸溶液を投入する前の水素吸蔵合金の平均粒径を  $x$ 、酸溶液を投入、攪拌した後の平均粒径を  $y$  としたときの  $y/x$  の値が 0.8 以上であることを特徴とする請求項 2 記載の水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項 4】 前記酸溶液を投入する前の水素吸蔵合金の平均粒径を  $x$ 、酸溶液を投入、攪拌した後の平均粒径を  $y$  としたときの  $y/x$  の値が 0.8 以上 0.9 以下であることを特徴とする請求項 2 記載の水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項 5】 水素吸蔵合金を負極材料として使用する水素吸蔵合金電極の製造方法において、前記水素吸蔵合金を溶液中で粉砕した後、該溶液の pH 値が 0.5 以上 3.0 以下となるように酸溶液を所定量投入することを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項 6】 前記酸溶液を投入した後、攪拌を施すことを特徴とする請求項 5 記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項 7】 前記酸溶液を投入する前の水素吸蔵合金の平均粒径を  $x$ 、酸溶液を投入、攪拌した後の平均粒径を  $y$  としたときの  $y/x$  の値が 0.8 以上であることを特徴とする請求項 6 記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項 8】 前記酸溶液を投入する前の水素吸蔵合金の平均粒径を  $x$ 、酸溶液を投入、攪拌した後の平均粒径を  $y$  としたときの  $y/x$  の値が 0.8 以上 0.9 以下であることを特徴とする請求項 6 記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水素吸蔵合金を負極材料として使用する水素吸蔵合金電極の製造方法に関し、特に、水素吸蔵合金粉末の酸処理方法の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】最近のエレクトロニクス技術の進歩は目覚ましく、今後もますます加速する傾向にある。これに伴い、電子機器のポータブル化やコードレス化が進むと同時に、これらの機器の電源として、小型で軽量でかつ高エネルギー密度の高性能二次電池の開発が強く望まれている。そこで、負極に水素吸蔵合金を用いた金属水素化物蓄電池は、ニッケルカドミウム蓄電池や鉛蓄電池等よりも高容量で高密度の上、クリーンな電源として最近特に注目されている。

【0003】従来から、この金属水素化物蓄電池の特性を向上させるために、酸処理を施した水素吸蔵合金が、負極材料として用いられている。例えば、特開平 7-73878 号公報には、充放電サイクル初期の高率放電特性、低温放電特性及び充放電サイクル寿命特性の優れた金属水素化物蓄電池を得るために、不均一歪みが  $3.5 \times 10^{-3}$  以下の水素吸蔵合金に対して pH 値が 0.5 ~ 3.5 の酸性水溶液により表面処理することが開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記公報には乾式粉砕後または湿式粉砕して乾燥した後、酸処理を行っているために、乾式粉砕時または湿式で粉砕した合金の乾燥時に合金が酸化し、酸処理による高率放電特性向上等の効果が充分得られなく、また、初期の充電時に電池内圧が上昇するという問題があった。

【0005】本願は、前記問題点を鑑みてなされたものであり、酸処理による高率放電特性向上等の効果を充分に得ようとすると共に、初期の充電時に電池内圧が上昇するのを抑制しようとすることを本発明の課題とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の水素吸蔵合金の製造方法は、水素吸蔵合金を溶液中で粉砕した後、該溶液の pH 値が 0.5 以上 3.0 以下となるように酸溶液を所定量投入することを特徴とする。

【0007】本発明の水素吸蔵合金電極の製造方法は、水素吸蔵合金を負極材料として使用する水素吸蔵合金電極の製造方法において、前記水素吸蔵合金を溶液中で粉砕した後、該溶液の pH 値が 0.5 以上 3.0 以下となるように酸溶液を所定量投入することを特徴とする。

## 【0008】

【作用】水素吸蔵合金に酸処理を行うと、表面に Ni リッチ層が形成し、高率放電特性等が向上する。一方、所定粒度に調整するためには合金を粉砕する必要がある。

【0009】本発明では、合金を溶液中で粉砕した後、濃厚な酸溶液を投入することにより、合金を乾燥しないため、合金の表面が酸化することなく酸処理を行えるので、高率放電特性が向上すると共に、初期の充電時に電池内圧が上昇することを抑制することができる。

【0010】尚、このときの酸溶液の投入量は、粉砕時の水分量で希釈されて pH 値が 0.5 以上 3.0 以下になる量を投入すれば効果がある。

【0011】また、酸溶液投入後、続けて攪拌することにより、粉砕による新規面が処理されてより効果的である。この攪拌を粉砕装置で代用することも可能であるが、この攪拌をあまり強く行くと、粒度が大きく変化し、また、酸処理時には pH も変化していくため、合金表面の酸処理のされかたにむらが生じ、平均的には十分な効果が得られない。

【0012】従って、攪拌を粒度が変化しない程度に行

う、即ち、酸溶液を投入する前の水素吸蔵合金の平均粒径を $x$ 、酸溶液を投入、攪拌した後の平均粒径を $y$ としたときの $y/x$ の値を0.8以上にすることにより、合金表面の酸化物のみを削りながら酸処理することができるのでより好ましく、更に好ましくは0.8以上0.9以下である。

【0013】

【実施例】

(実施例1)

〔合金の作製〕Mm(希土類元素の混合物):Ni:C 10  
o:Al:Mnの各金属元素を1:3.4:0.8:  
0.2:0.6の割合となるように市販の金属元素を秤量し、高周波溶解炉で熔融し、鑄型に流し込むことにより、組成式 $MmNi_{3.4}Co_{0.8}Al_{0.2}Mn_{0.6}$ で表される水素吸蔵合金鑄塊を作製した。これを1000℃で10時間熱処理を行った。

〔合金の粉碎〕前記のように作製した水素吸蔵合金鑄塊1kgに水を1リットルを加え、ボールミルで粉碎し、平均粒径が56 $\mu$ mになるように粉碎した。

〔酸処理〕前記の様に平均粒径が56 $\mu$ mになるように 20  
湿式で粉碎した合金に対して濃度10mol/lの塩酸を32.6ml投入して、投入時の溶液のpH値が0.5となるように調整し、ボールミルで攪拌しながらpH値が7に達するまで酸処理を行った後純水で充分洗浄を行い、本発明水素吸蔵合金a1を作製した。

【0014】尚、攪拌によって合金は粉碎され、合金の平均粒径は50 $\mu$ mとなった。

【0015】このときの酸溶液を投入する前の合金の平均粒径を $x$ 、酸溶液を投入、攪拌した後の平均粒径を $y$ としたときの $y/x$ の値は約0.9であった。

〔電極の作製〕前記合金a1を乾燥せずに結着剤としてポリテトラフルオロエチレン粉末を合金重量に対して5wt%加えてペーストを作製した。このペーストをパンチングメタルからなる集電体の両面に圧着後、プレスして本発明水素吸蔵合金電極A1を作製した。

(実施例2)前記実施例1における〔酸処理〕工程において、平均粒径56 $\mu$ mの合金に対して濃度10mol/lの塩酸を10.1ml投入して、投入時のpH値が1.0となるように調整した以外は、前記実施例1と同様にして本発明水素吸蔵合金a2及び本発明水素吸蔵合金電極A2を作製した。

【0016】尚、酸処理時の攪拌によって、前記合金a2の平均粒径は50 $\mu$ mに粉碎され、 $y/x$ の値は約0.9であった。

(実施例3)前記実施例1における〔酸処理〕工程において、平均粒径56 $\mu$ mの合金に対して濃度1mol/lの塩酸を10.1ml投入して、投入時のpH値が2.0となるように調整した以外は、前記実施例1と同様にして本発明水素吸蔵合金a3及び本発明水素吸蔵合金電極A3を作製した。

【0017】尚、酸処理時の攪拌によって、前記合金a3の平均粒径は50 $\mu$ mに粉碎され、 $y/x$ は約0.9であった。

(実施例4)前記実施例1における〔酸処理〕工程において、平均粒径56 $\mu$ mの合金に対して濃度0.1mol/lの塩酸を10.1ml投入して、投入時のpH値が3.0となるように調整した以外は、前記実施例1と同様にして本発明水素吸蔵合金a4及び本発明水素吸蔵合金電極A4を作製した。

【0018】尚、酸処理時の攪拌によって、前記合金a4の平均粒径は50 $\mu$ mに粉碎され、 $y/x$ の値は約0.9であった。

(実施例5)前記実施例1と同様にして作製した水素吸蔵合金鑄塊1kgに水を1リットル加え、ボールミルで粉碎し、平均粒径が500 $\mu$ mになるように粉碎した。

【0019】その後、前記湿式で粉碎した合金に対して濃度10mol/lの塩酸を10.1ml投入して、投入時のpH値が1.0となるように調整し、ボールミルで攪拌しながらpH値が7に達するまで酸処理を行った。また、このとき攪拌速度を調整することにより合金が粉碎され、その平均粒径が50 $\mu$ mとなった。このときの $y/x$ の値は0.1であった。このように作製した合金を本発明水素吸蔵合金b1と称する。そして、この合金b1を用いて前記実施例1と同様にして及び本発明水素吸蔵合金電極B1を作製した。

(実施例6)前記実施例1と同様にして作製した水素吸蔵合金鑄塊1kgに水を1リットル加え、ボールミルで粉碎し、平均粒径が100 $\mu$ mになるように粉碎した。その後、この粉碎した合金に対して濃度10mol/lの塩酸を10.1ml投入して、投入時のpH値が1.0となるように調整し、ボールミルで攪拌しながらpH値が7に達するまで酸処理を行った。また、このときの攪拌速度を調整することにより合金が粉碎され、その平均粒径が50 $\mu$ mとなった。このときの $y/x$ の値は0.5であった。このように作製した合金を本発明水素吸蔵合金b2と称する。そして、この合金b2を用いて前記実施例1と同様にして本発明水素吸蔵合金電極B2を作製した。

(実施例7)前記実施例1と同様にして作製した水素吸蔵合金鑄塊1kgに水を1リットル加え、ボールミルで粉碎し、平均粒径が63 $\mu$ mになるように粉碎した。その後、この粉碎した合金に対して濃度10mol/lの塩酸を10.1ml投入して投入時のpH値が1.0となるように調整し、ボールミルで攪拌しながらpH値が7に達するまで酸処理を行った。また、このとき攪拌速度を調整することにより合金が粉碎され、その平均粒径が50 $\mu$ mとなった。このときの $y/x$ の値は約0.8であった。このように作製した合金を本発明水素吸蔵合金b3と称する。そして、この合金b3を用いて前記実施例1と同様にして本発明水素吸蔵合金電極B3を作製

した。

〔実施例8〕前記実施例2と全く同様にして作製した合金を本発明水素吸蔵合金b4と称する。

【0020】そして、この合金b4を用いて前記実施例1と同様にして本発明水素吸蔵合金電極B4を作製した。

〔実施例9〕前記実施例1と同様にして作製した水素吸蔵合金鋳塊1kgに水を1リットル加え、ボールミルで粉碎し、平均粒径が $50\mu\text{m}$ になるように粉碎した。その後、この粉碎した合金に対して濃度 $10\text{mol/l}$ の塩酸を $10.1\text{ml}$ 投入して投入時のpH値が1.0となるように調整し、pH値が7に達するまで攪拌を施さずに酸処理を行った。

【0021】尚、このときの $y/x$ の値は1.0であった。このように作製した合金を本発明水素吸蔵合金b5と称する。そして、この合金を用いて前記実施例1と同様にして本発明水素吸蔵合金電極B5を作製した。

〔比較例1〕酸処理を行わない以外は、前記実施例1と同様にして比較水素吸蔵合金x1及び比較水素吸蔵合金電極X1を作製した。

〔比較例2〕前記実施例1における〔酸処理〕工程において、平均粒径 $56\mu\text{m}$ の合金に対して濃度 $0.01\text{mol/l}$ の塩酸を $10.1\text{ml}$ 投入して、投入時のpH値が4.0となるように調整した以外は、前記実施例1と同様にして比較水素吸蔵合金x2及び比較水素吸蔵合金電極X2を作製した。

【0022】尚、酸処理時の攪拌によって、前記合金x2の平均粒径は $50\mu\text{m}$ に粉碎され、 $y/x$ の値は約0.9であった。

〔比較例3〕前記実施例1と同様にして作製した水素吸蔵合金鋳塊を、アルゴン雰囲気中で乾式ミル粉碎して平均粒径 $56\mu\text{m}$ に調整し、pH値が1の塩酸溶液1リットルを投入し、ボールミル中で攪拌しながら酸処理した比較水素吸蔵合金x3を作製し、その合金x3を使用した電極を比較水素吸蔵合金電極X3と称する。尚、酸処理時の攪拌によって、前記合金x3の平均粒径は $50\mu\text{m}$ に粉碎され、 $y/x$ の値は約0.9であった。

〔比較例4〕水素吸蔵合金鋳塊を作製、ボールミル中で湿式で粉碎するまでは前記実施例1と同様にした。

【0023】その後、前記湿式で粉碎した合金を真空中で乾燥し、pH値が1の塩酸溶液1リットルを投入し、ボールミル中で攪拌しながら酸処理した比較水素吸蔵合金x4を作製し、その合金x4を使用した電極を比較水素吸蔵合金電極X4と称する。尚、酸処理時の攪拌によって、前記合金x4の平均粒径は $50\mu\text{m}$ に粉碎され、 $y/x$ の値は約0.9であった。

〔比較例5〕前記実施例1と同様にして作製した水素吸蔵合金鋳塊1kgに水を1リットル加え、ボールミルで

粉碎し、平均粒径が $500\mu\text{m}$ になるように粉碎した。

【0024】その後、前記湿式で粉碎した合金を真空中で乾燥し、pH値が1の塩酸溶液1リットルを投入し、ボールミル中で粉碎しながら酸処理した比較水素吸蔵合金x5を作製し、その合金x5を使用した電極を比較水素吸蔵合金電極X5と称する。尚、酸処理時の攪拌によって、前記合金x5の平均粒径は $50\mu\text{m}$ に粉碎され、 $y/x$ の値は約0.9であった。

〔電池の作製〕前記のように作製した本発明水素吸蔵合金電極A1～A4、B1～B5及び比較水素吸蔵合金電極X1～X5と、公知の焼結式ニッケル極とを、不織布からなるセパレータを介して捲回し、電極群を作製した。この電極群を外装缶に挿入し、さらに30重量%の水酸化カリウム水溶液を上記外装缶に注液した後、外装缶を密閉することにより理論容量が $1000\text{mAh}$ の円筒型ニッケル水素蓄電池を各々作製した。

〔試験セルの作製〕前記のように作製した本発明水素吸蔵合金粉末a1～a4、b1～b5及び比較水素吸蔵合金粉末x1～x5を各1g、導電剤としてカルボニルニッケル1.2g、及び結着剤としてPTFE粉末0.2gを加え、混練して合金ペーストを調整し、この合金ペーストをニッケルメッシュで包みプレス加工することにより電極を作製した。この電極より充分大きな容量を持つ焼結式ニッケル極を密閉容器に配置し、電解液として水酸化カリウム水溶液を過剰量入れて試験セルを各々作製した。

#### 【0025】〔特性試験〕

##### ①初期充電時内圧

前記のように作製した活性化を行う前のニッケル水素蓄電池を以下の条件で充電を行った時の電池内圧を測定し、その結果を下記表1に示す。

【0026】充電： $1000\text{mA} \times 1\text{時間}$

##### ②高率放電特性

前記のように作製した試験セルを用いて、下記の条件で充放電を行い、活性度を測定した。最初に合金1gあたり $50\text{mA}$ の電流値で8時間充電し、1時間休止をおいて、合金1gあたり $200\text{mA}$ の電流値で放電終止電圧が1.0Vに達するまで放電し、このときの放電容量を $C_H$ とした。その後、1時間休止をおいて、即ち、電圧を復帰させて、合金1gあたり $50\text{mA}$ の電流値で放電終止電圧が1.0Vに達するまで放電し、このときの放電容量を $C_L$ とした。

【0027】高率放電特性の評価は、活性度(%)= $C_H / (C_H + C_L) \times 100$ を使用して行った。この結果を下記表1に示す。

#### 【0028】

【表1】

10

30

40

合金の種類	pH	撹拌粒度比 (y/x)	投入塩酸濃度 (mol/l)	塩酸投入量 (ml)	初期電池内圧 (kg/cm <sup>2</sup> )	高率放電活性度 (%)
x 1	未処理				2.0	60
a 1	0.5	0.9	10	32.6	2.0	80
a 2	1	0.9	10	10.1	2.0	80
a 3	2	0.9	1	10.1	2.0	78
a 4	3	0.9	0.1	10.1	2.0	77
x 2	4	0.9	0.01	10.1	2.0	70
b 1	1	0.1	10	10.1	5.0	74
b 2	1	0.5	10	10.1	4.5	76
b 3	1	0.8	10	10.1	2.0	80
b 4	1	0.9	10	10.1	2.0	80
b 5	1	1.0	10	10.1	2.5	77
x 3	1	0.9	乾式粉碎		5.3	72
x 4	1	0.9	湿式粉碎後乾燥		5.3	72
x 5	1	0.1	粉碎しながら		5.3	72

【0029】表1から明らかなように、乾式粉碎後酸処理を行ったx 3、湿式粉碎し乾燥後酸処理を行ったx 4及び粉碎しながら酸処理を行ったx 5は、酸処理を行っていない未処理x 1に比べ高率放電特性は向上するが、初期電池内圧が増加する問題があった。

【0030】湿式粉碎後、乾燥工程を経ずに酸処理を行った本発明合金a 1～a 4は初期電池内圧が低減し、高率放電特性もx 3ないしx 4に比べ向上した。これは、乾式粉碎及び湿式粉碎後、乾燥を行うことにより合金の表面が酸化するために酸処理による効果が半減し、初期電池内圧の上昇及び高率放電特性が低下するためと考えられる。

【0031】次に、本発明合金a 4と比較合金x 2とを比較すると、初期電池内圧は同一であるが、高率放電特性は本発明合金a 4の方が優れていることがわかる。

【0032】これは、比較合金x 2はpH値が4で酸処理されたために、合金表面のNiリッチ層の形成が不十分となり、高率放電特性の向上効果が十分に得られなかったものと考えられる。

【0033】従って、pH値が3.0以下となるように

酸溶液を投入する必要がある。

【0034】また、合金b 1～b 5及びx 5を比較すると、撹拌粒度比x/yが0.8以上の時が好ましく、更に好ましくは0.8以上0.9以下のときである。

【0035】これは、酸処理時にはpHが変化していくため、酸処理時に平均粒径が大きく変化すると表面の酸処理のされかたにむらが生じるために酸処理による効果が小さくなるためであると考えられる。

【0036】尚、本発明合金b 1と比較合金x 5を比較すると、本発明合金b 1の方が、初期電池内圧及び高率放電特性が若干優れている。これは、比較合金x 5は湿式で1次粉碎し、真空中で乾燥した後、酸溶液中で2次粉碎しており、前記乾燥中に合金の表面が酸化したためである。

【0037】

【発明の効果】以上から明らかなように、本発明によれば、水素吸蔵合金を溶液中で粉碎した後、乾燥せずに、酸処理を施しているため、高率放電特性が優れ、初期電池内圧の低減したニッケル-水素蓄電池を得ることができ、その工業的価値は高い。